



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월24일 10-0710986 2007년04월17일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2002-0081871 2002년12월20일 2005년08월23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0055237 2004년06월26일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 에스케이 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 유홍
 대전광역시유성구전민동엑스포아파트212동1403호

주동진
대전광역시유성구전민동세종아파트106동1002호

진재규
대전광역시유성구전민동세종아파트110동905호

신동철
대전광역시유성구전민동세종아파트106동906호

김종욱
대전광역시유성구전민동세종아파트105동507호

권순기
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

정성욱
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

김형선
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

(56) 선행기술조사문헌 KR100176331 B1 KR1020000075253 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	KR1020000074601 A
---	-------------------

심사관 : 조한솔

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 결사슬에 치환된 플루오렌닐기에 의해 용해도가 증가하여 소자의 제작이 용이하고, 치환체에 의해 분자내 또는 분자간 에너지전이가 효과적으로 일어나 높은 발광효율을 나타내는 청색발광재료로서의 장점을 가질 수 있는 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 청색발광고분자는 다양한 치환체의 도입에 의한 정공 또는 전자의 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 유기막 형성용 물질의 파이 스택킹으로 인한 발광 특성 저하 문제를 해결함으로써 발광효율을 개선시킬 수 있다.

대표도

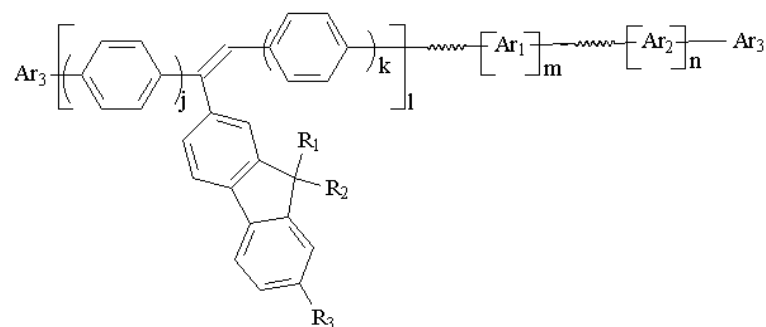
도 7

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자:

화학식 1

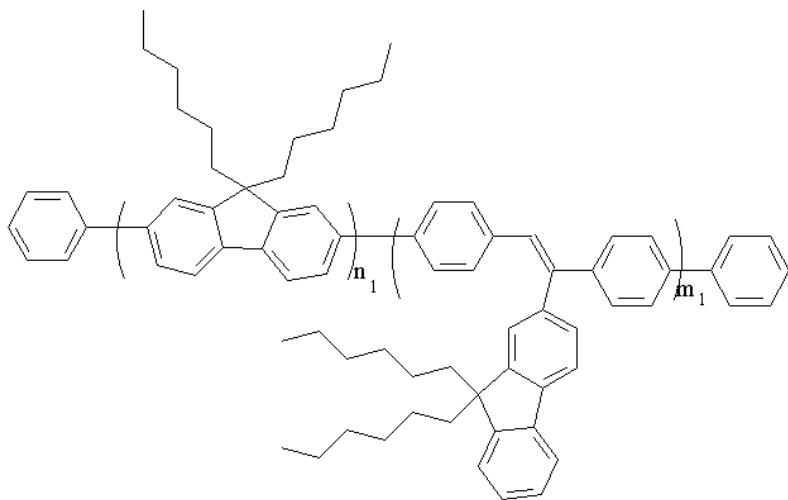


상기 식에서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 같거나 다르게 탄소수 5 내지 40의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기, 또는 질소, 산소 및/또는 황을 포함하는 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기이고; 상기 Ar₃는 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 알킬아릴기, 알킬실릴아릴기, 아릴아민기, 알킬아릴아민기 또는 알콕시아릴아민기이며; 상기 R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르게 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기이고; 상기 R₃는 수소, 또는 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 또는 시클로 알킬기 및 알킬기를 갖는 실릴기이며, 상기 j 및 k는 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고, l은 1~50,000의 정수이며, m은 0~50,000의 정수이고, n은 0~50,000의 정수이며, 여기서, m 및 n이 모두 0은 아니다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자:

화학식 2



상기 식에서, n_1 및 m_1 은 서로 같거나 다르게 1~50,000의 정수이다.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 따른 유기 전기발광고분자를 발광층 또는 정공수송층 물질로 사용하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자(electroluminescence device: EL device)에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 우수한 발광특성을 나타내는 플루오레닐스틸벤이 포함된 공중합체들을 포함하고, 적절한 치환체들을 포함한 단량체들의 도입으로 분자간 상호작용을 최소화하며, 분자내 또는 분자간 에너지전이를 할 수 있는 치환체를 도입함으로써 우수한 발광특성을 나타내며, 정공(hole) 또는 전자의 주입과 전달을 용이하게 할 수 있는 기능성 치환체의 도입에 의해 고효율의 발광특성을 나타내는 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다.

이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 지금까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요 없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상적으로 GaN, ZnS, 및 SiC 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로 이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다.

이러한 문제점을 극복하기 위하여 유기 전기발광현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Nature, 347, p539(1990)). 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al) 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al) 등에 의하여 알루미늄-퀴논(alumina-quinone)이라는 π -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%이고, 휘도가 1000cd/m²인 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 유기발광소자는 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다.

도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다. 도 1을 참조하면, 기관(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성된다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)가 순차적으로 형성되어 있다. 여기서, 정공수송층(13), 발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 상기 구조의 유기 전기발광소자의 구동원리는 다음과 같다.

애노드(12) 및 캐소드(16)간에 전압을 인가하면 애노드(12)로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드(16)로부터 전자수송층(15)을 경유하여 발광층(14) 내로 주입되고 발광층(14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다.

상기와 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다.

일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 발광특성이 우수하다. 그러나, 스핀코팅이 불가능하고, 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다.

이에 반하여, 유기막 형성시 고분자를 이용하는 경우, 고분자 주쇄에 있는 π -전자 파동함수의 중첩에 의해 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되고 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체적인 성질이 결정되며 완전 색상(full color)의 구현이 가능하다. 이러한 고분자를 " π -전자공액 고분자(π -conjugated polymer)"라고 한다.

영국 캠브리지(Cambridge) 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 스핀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다.

또한, 다양한 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 유도체, 폴리티오펜(Pth) 유도체 등이 보고되고 있다. 하지만, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등과 같은 재료로는 빛의 3원색인 적색, 녹색, 그리고 청색중에서 고효율의 적색과 녹색발광고분자재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광고분자재료는 얻기 어렵다.

또한, 청색발광고분자재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다. 폴리플루오렌 유도체들의 경우 청색발광고분자로 가장 많은 연구가 되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화해야 하는 과제를 갖고 있다.

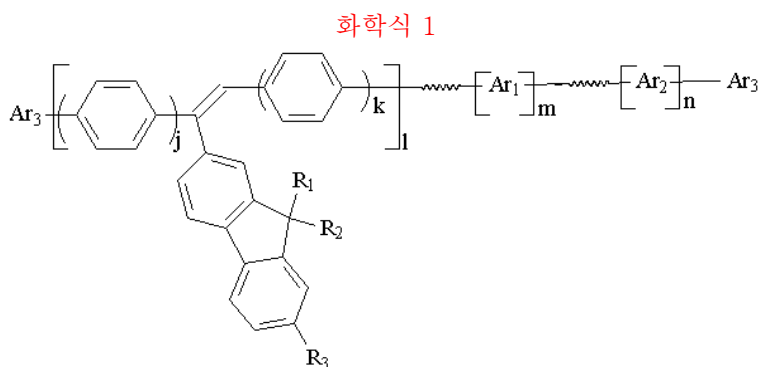
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명자들은 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있는 비닐기의 결사슬에 큰 치환체인 플루오렌닐기를 포함하는 새로운 청색발광 유기 전기발광용 공중합체 및 이를 이용한 전기발광소자를 개발하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 높은 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이한 우수한 발광효율을 나타내는 청색발광 유기 전기발광고분자를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광고분자를 이용한 전기발광소자를 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다:



상기 식에서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 같거나 다르게 탄소수 5 내지 40의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기, 또는 질소, 산소 및/또는 황을 포함하는 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기이고; 상기 Ar₃는 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 알킬아릴기, 알킬실릴아릴기, 아릴아민기, 알킬아릴아민기 또는 알콕시아릴아민기이며; 상기 R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르게 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기이고; 상기 R₃는 수소, 또는 탄소수 5 내지 40의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 또는 시클로 알킬기 및 알킬기를 갖는 실릴기이며, 상기 j 및 k는 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고, l은 1~50,000의 정수이며, m은 0~50,000의 정수이고, n은 0~50,000의 정수이며, 여기서, m 및 n이 모두 0은 아니다.

상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 전기발광소자는 상기 유기 전기발광고분자를 발광층 또는 정공수송층 물질로 사용하는 것을 특징으로 한다.

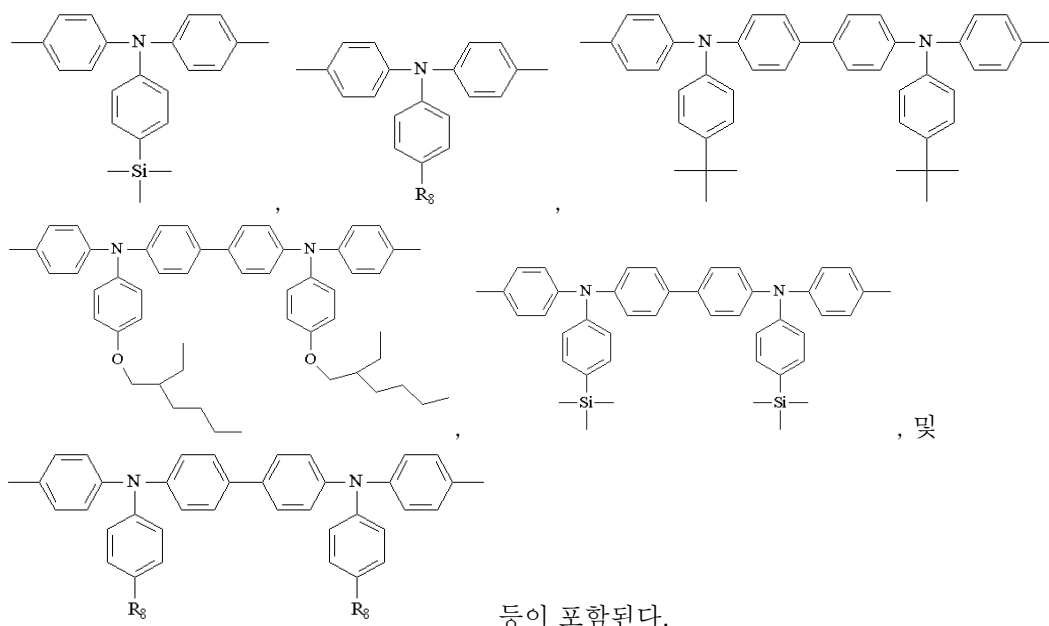
발명의 구성

이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

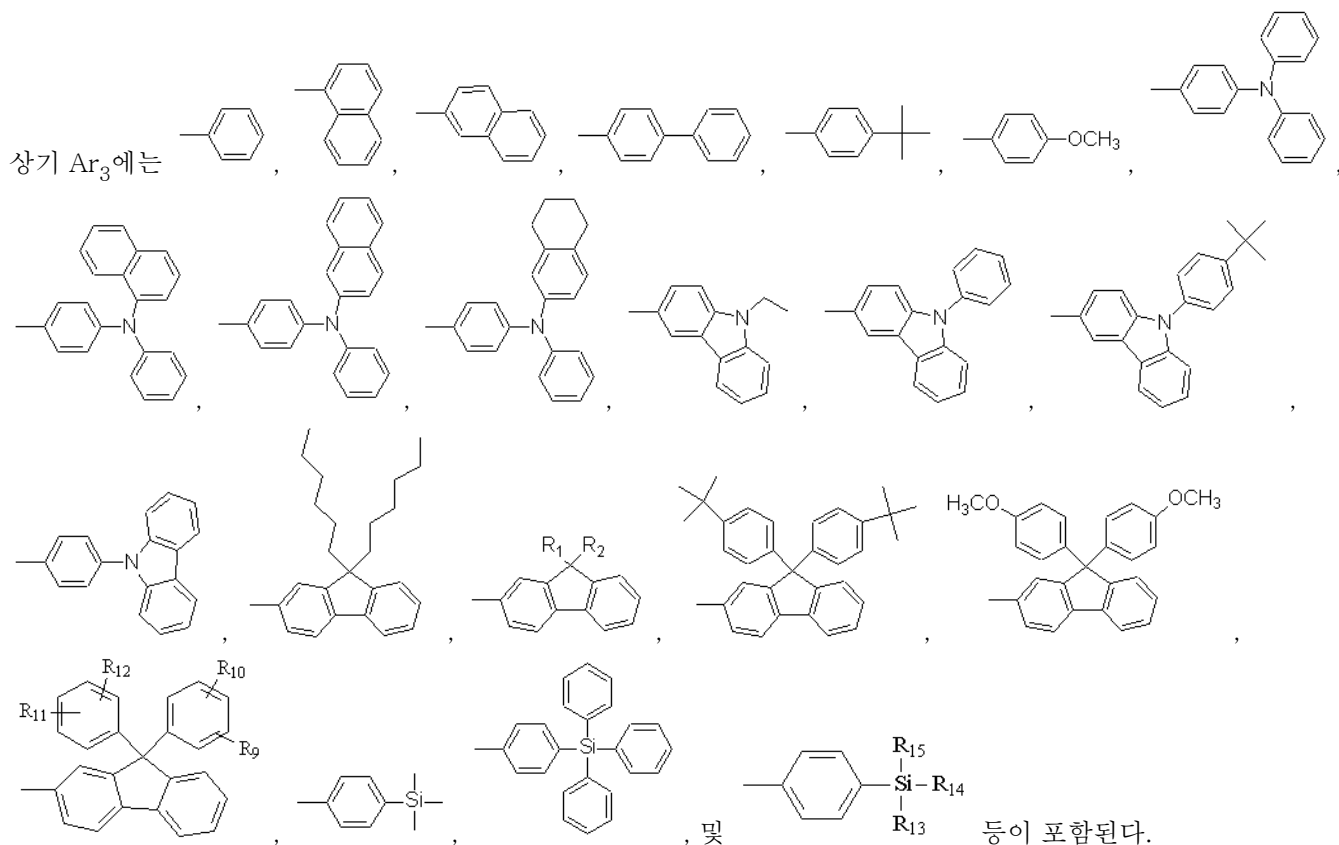
전술한 바와 같이, 본 발명에서는 결사슬에 치환된 플루오렌닐기에 의해 용해도가 증가하여 소자의 제작이 용이하고, 치환체를 적절히 선택하여 분자내 또는 분자간 에너지전이가 효과적으로 일어나 높은 발광효율을 나타내는 청색발광재료로서의 장점을 가질 수 있는 청색발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자가 제공된다.

본 발명에 따른 결사슬에 플루오렌닐기가 치환된 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:

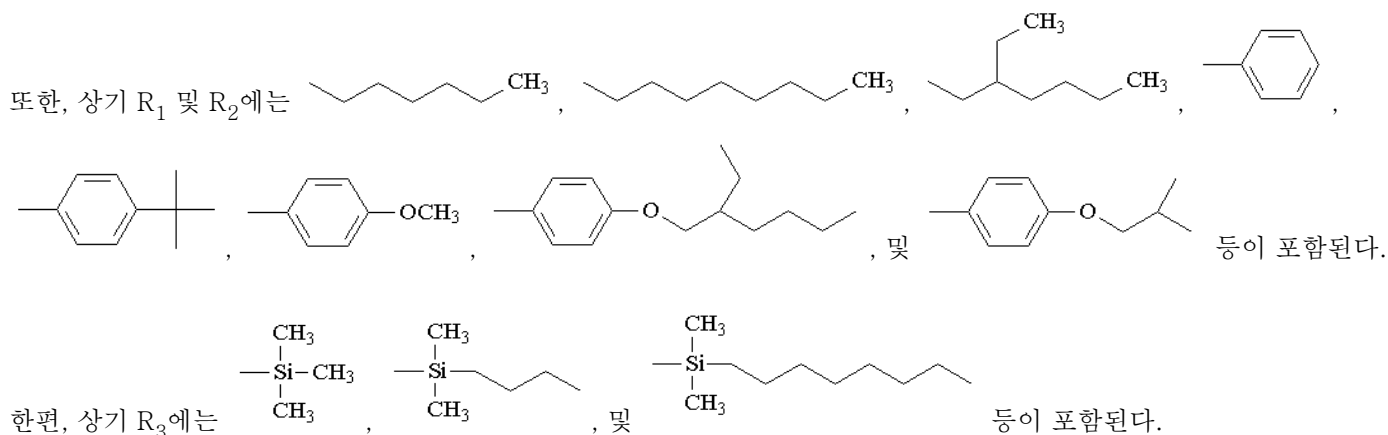
화학식 1



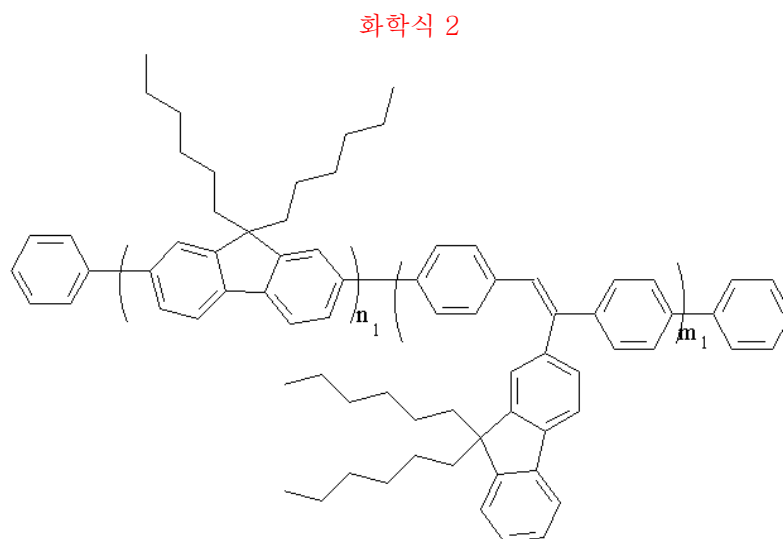
여기서, 상기 R_4 및 R_5 는 서로 같거나 다르게 탄소수 3 내지 20의 알킬기이고, 상기 R_6 및 R_7 은 서로 같거나 다르게 탄소수 3 내지 30의 알콕시기, 또는 아릴기를 포함한 알콕시기이며, 상기 R_8 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 3 내지 20의 실릴기를 포함한 알킬기, 또는 알콕시기이고, 상기 R_9 , R_{10} , R_{11} , 및 R_{12} 는 서로 같거나 다르게 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 알킬기이다.



여기서, 상기 R_1 , R_2 , R_9 , R_{10} , R_{11} , 및 R_{12} 는 전술한 바와 같고, 상기 R_{13} , R_{14} , 및 R_{15} 는 서로 같거나 다르게 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이다.



상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자의 구체적인 예로는 Ar_1 및 Ar_2 가 모두 9,9-디헥실플루오렌닐(9,9-dihexylfluorenyl)기이고, Ar_3 가 페닐(phenyl)기이며, R_1 및 R_2 는 헥실기이고, R_3 가 수소이고, j 및 k 가 모두 1인 경우, 하기 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자를 들 수 있다:



상기 식에서, n_1 및 m_1 은 서로 같거나 다르게 1~50,000의 정수이다.

한편, 본 발명의 유기 전기발광고분자는 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있지만, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

알킬화 반응, 브롬화반응, 아실화반응, 및 위티그(Wittig) 반응 등을 통하여 단량체들을 제조한 후에 니켈 커플링반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 청색발광고분자를 제조할 수 있다. 이로부터 제조된 고분자들의 수평균 분자량은 500~10,000,000이며, 1~100의 분자량분포를 가질 수 있다.

본 발명의 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층 또는 정공(hole)수송층 형성용 물질로 사용될 수 있다.

본 발명의 발광고분자를 적용하여 제조되는 전기발광소자는 결사슬에 치환된 플루오렌닐기에 의해 용해도가 증가하여 소자의 제작이 용이하고, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 의 선택에 따라서 분자내 또는 분자간 에너지전이가 효과적으로 일어나 높은 발광 효율을 나타내는 청색발광재료로서의 장점을 가질 수 있으며, 또한 다양한 치환체의 도입에 의한 정공 또는 전자의 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있음은 물론이고, 유기막 형성용 물질의 파이 스택킹으로 인한 발광 특성 저하 문제를 해결함으로써 발광효율이 개선된다. 그 결과, 본 발명의 발광고분자를 발광물질로 사용하는 청색발광 유기 전자발광소자를 제조할 수 있으며, 상기 청색발광 유기 전기발광소자는 높은 발광효율을 구현할 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광고분자는 유기 전기발광소자의 발광층 또는 정공 및 전자 수송층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 전기발광소자의 제조방법의 구체예는 다음과 같다.

먼저, 기관 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기서, 기관으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.

본 발명의 유기 전기발광소자의 구성은 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성뿐만 아니라, 정공수송층 및/또는 전자수송층(electron transport layer)을 더 포함할 수 있다.

이때, 상기 발광층은 스핀코팅에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께는 10~10,000Å의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공증착 또는 스핀코팅하여 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 발광층의 상부에 형성된다. 상기 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있고, 화학식 1의 화합물을 진공증착 또는 스핀코팅하여 형성할 수도 있으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 10~10,000Å인 것이 바람직하다.

상기 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로는 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 사용되고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq₃), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀸옥살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl]benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 사용된다.

상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 추가적으로, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공-블록킹층(Hole-Blocking Layer)을 진공증착 등의 방법으로 형성하여, 발광층에서의 정공의 전달속도를 제한, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.

유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

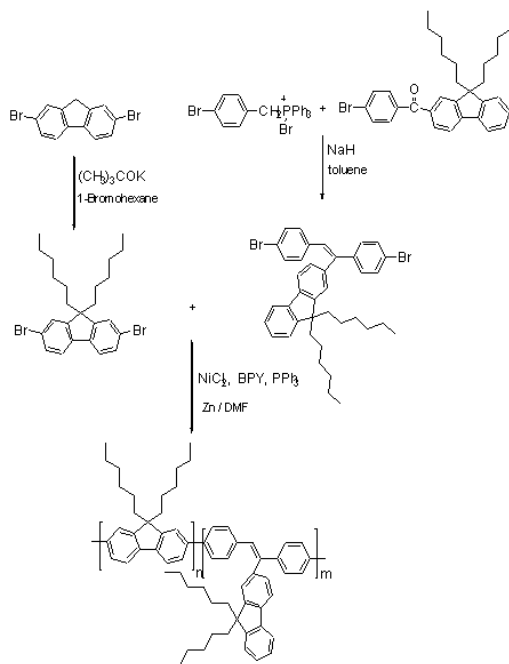
본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

화학식 2로 표시되는 유기발광고분자의 중합: 공중합체 1 ($n_1:m_1=2:1$)

하기 반응식 1에 나타난 바에 따라 다음과 같이 중합하였다.

반응식 1



니켈(II) 디클로라이드 0.0115g, 2,2-디피리드 0.021g, 트리페닐포스페이트 0.66g, 아연 금속 0.29g을 DMF 4ml에 녹인 후, 60℃로 온도를 올려 약 15분간 교반하면 용액이 검은색으로 변한다. 여기에, 9,9-디헥실-2,7-디브로모플루오렌 0.85g, 1,2-비스(4-브로모페닐)- α -(2-(9,9-디헥실)플루오레닐)에텐 1.14g을 톨루엔 8ml에 녹인 후, 검은색 용액에 첨가하고 온도를 90℃로 올린다. 48시간동안 반응시킨 후, 엔드-캐핑제(end-capping agent)로 브로모벤젠 0.2ml를 넣고 24시간 반응한다. 상기 반응용액을 THF에 녹여 메탄올에 침전한 후 고분자 물질을 걸러내어 화학식 2로 표시되는 공중합체 1 0.9g을 얻었다. 이로부터 얻은 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였으며, 이를 도 1에 나타내었다.

※ 유기 전기발광고분자 화합물의 특성 평가

상기 공중합체 1의 열적성질은 중량분석 및 시차열분석을 통하여 확인한 후, 그 결과를 도 2~3에 각각 나타내었다.

또한, 상기 공중합체 1의 유기 전기발광고분자 화합물을 스핀코팅을 통해서 얇은 필름에서 제조한 후, 이의 UV-흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 도 4~5에 각각 나타내었다.

실시예 2

화학식 2로 표시되는 유기발광고분자의 중합: 공중합체 2 ($n_1:m_1=1:1$)

9,9-디헥실-2,7-디브로모플루오렌 1.40g, 및 1,2-비스(4-브로모페닐)- α -(2-(9,9-디헥실)플루오레닐)에텐 1.88g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 공중합체 2를 얻은 후, 이의 특성을 실시예 1과 동일하게 평가하여 그 결과를 도 4~5에 각각 나타내었다.

실시예 3

화학식 2로 표시되는 유기발광고분자의 중합: 공중합체 3 ($n_1:m_1=1:2$)

9,9-디헥실-2,7-디브로모플루오렌 0.90g, 및 1,2-비스(4-브로모페닐)- α -(2-(9,9-디헥실)플루오레닐)에텐 2.40g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 공중합체 3을 얻은 후, 이의 특성을 실시예 1과 동일하게 평가하여 그 결과를 도 4~5에 각각 나타내었다.

실시예 4

화학식 2로 표시되는 유기발광고분자의 중합: 공중합체 4 ($n_1:m_1=1:5$)

9,9-디헥실-2,7-디브로모플루오렌 0.50g, 및 1,2-비스(4-브로모페닐)- α -(2-(9,9-디헥실)플루오레닐)에텐 3.386g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 공중합체 4를 얻은 후, 이의 특성을 실시예 1과 동일하게 평가하여 그 결과를 도 4~5에 각각 나타내었다.

도 2~3에서 알 수 있는 바와 같이, 화학식 2로 표시되는 화합물들의 유리전이온도(Tg)는 공중합체 1은 167℃, 공중합체 2는 144.8℃, 공중합체 3은 123℃, 및 공중합체 4는 102℃로 열적성질이 우수하게 나타났다. 또한, 도 4~5에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 유기 발광고분자들의 UV 최대 흡수 피크는 378nm이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 청색영역인 472-481nm에서 측정되었다.

실시에 5~8

전기발광소자의 제조

먼저 패터닝(Patterning)된 ITO-코팅(12) 유리(11) 상부에 스핀코팅으로 PEDOT:PSS의 정공수송층(17)을 300Å의 두께로 형성한 다음, 100℃의 진공 오븐(Vacuum Oven)에서 1시간 건조한다. 그 다음, 클로로벤젠에 상기 실시예 1~4에서 얻은 공중합체를 각각 용해시킨 후, 이를 각각 스핀코팅하여 700Å 두께의 발광층(18)을 형성하고 다시 100℃의 진공 오븐에서 1시간 건조한다. 상기 발광층(18) 상부에 LiF(lithium fluoride)를 진공증착하여 20Å 두께의 층(19)을 형성한 후, 다시 알루미늄(20)을 700Å의 두께로 진공증착하여 음극전극(20)을 형성하여 유기전기발광소자를 제작하였고, 이 구조를 도 7에 나타내었다.

이에 따라 제조된 유기전기발광소자의 EL 스펙트럼을 도 8에 나타내었다.

또한, 상기 전기발광소자의 특성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	발광고분자	EL 피크 (nm)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	효율 (lm/W)	CIE 좌표 (x, y)
실시에 5	공중합체 1	47	1610 @7.8V	0.700 @6.0V	0.405 @6.0V	0.17, 0.25
실시에 6	공중합체 2	468	3518 @7.0V	1.110 @4.4V	0.878 @4.4V	0.21, 0.31
실시에 7	공중합체 3	472	2193 @7.8V	0.645 @5.4V	0.414 @5.4V	0.20, 0.31
실시에 8	공중합체 4	464	1696 @6.9V	0.396 @4.8V	0.286 @4.8V	0.17, 0.25

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광소자는 휘도, 발광효율 등의 발광특성이 우수하였다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명의 플루오레닐기를 결사슬로 갖는 청색발광 유기 전기발광고분자는 높은 용해도, 우수한 필름 물성, 산화안정성, 열안정성 및 높은 발광효율을 나타낸다. 또한, 상기 전기발광고분자는 스핀코팅 등의 간편한 방법으로 소자를 제작할 수 있는 고분자 발광물질의 장점과 적절한 치환체들의 도입에 의해 적정수준의 전기전도도를 가지면서 엑시톤(exciton)간의 상호작용을 최소화할 수 있어 우수한 발광 효율을 나타낼 수 있고, 재료의 높은 유리전이온도(Tg)와 열안정성 등의 장점에 의해 소자의 안정성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화문제를 최소화할 수 있는 장점을 갖는다. 아울러, 상기 유기 전기발광고분자를 이용하여 발광층, 정공수송층 등과 같은 유기막을 형성하는 경우 진공증착법과 스핀코팅 모두 사용할 수 있는 편리함을 제공한다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

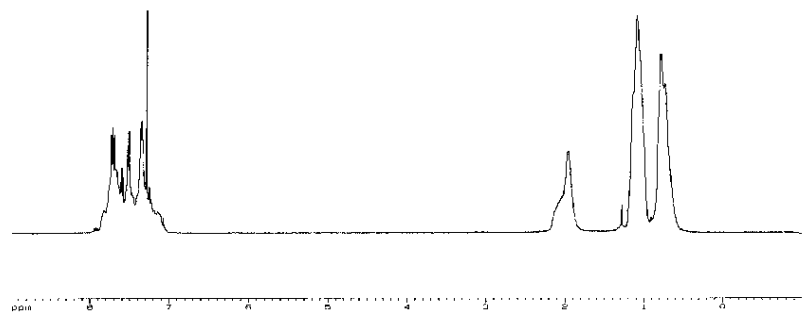
- 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 전기발광고분자의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 전기발광고분자 화합물들의 열중량분석 곡선들을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1~4에 따른 전기발광고분자 화합물들의 사차열분석 곡선들을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 UV 흡수 스펙트럼들을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 PL(photoluminescence) 스펙트럼들을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 5에 따른 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 5~8에 따른 유기 전기발광소자들의 EL(Electroluminescence) 스펙트럼들을 나타낸 도면이다.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

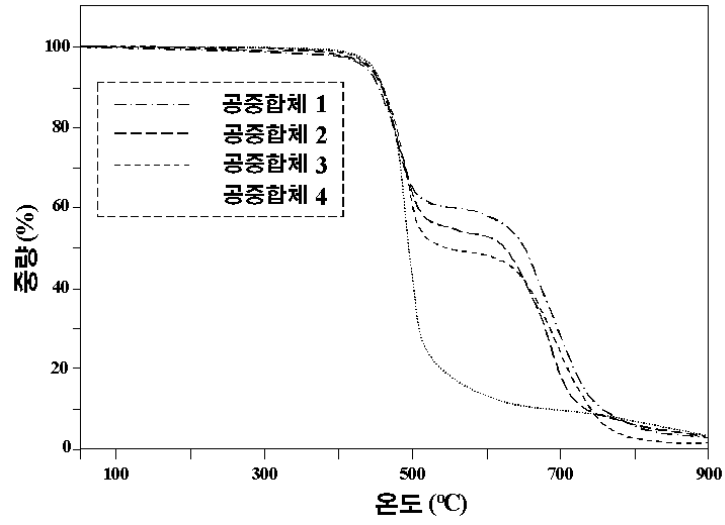
- 11 : 기관 12 : 애노드(anode)
- 13 : 정공수송층 14 : 발광층
- 15 : 전자수송층 16 : 캐소드(cathode)
- 17 : PEDT:PSS 층 (500Å)
- 18 : 본 발명에 따른 전기발광고분자 화합물 층 (700Å)
- 19 : 리튬 플로라이드(LiF) (20Å) 20 : 알루미늄(Al) (700Å)

도면

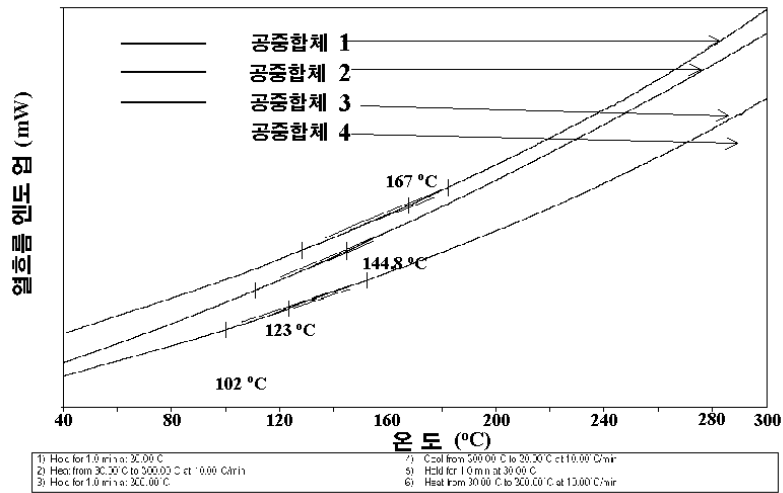
도면1



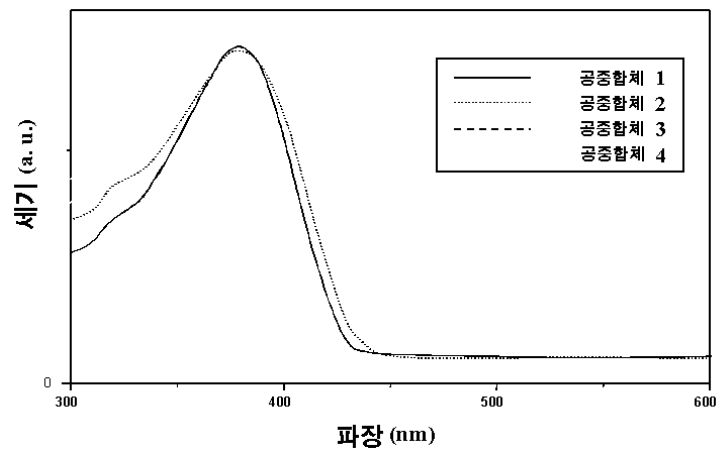
도면2



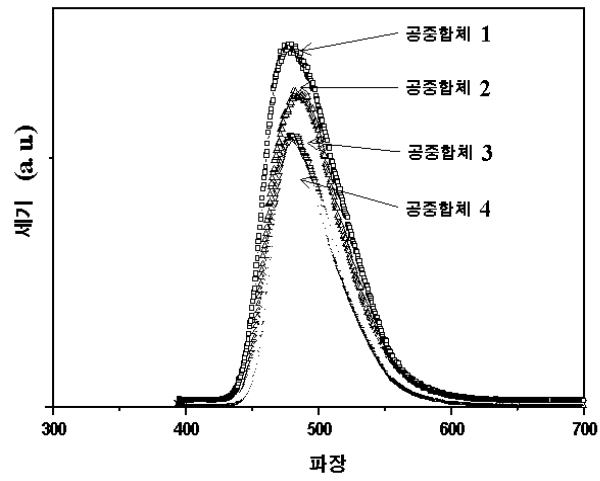
도면3



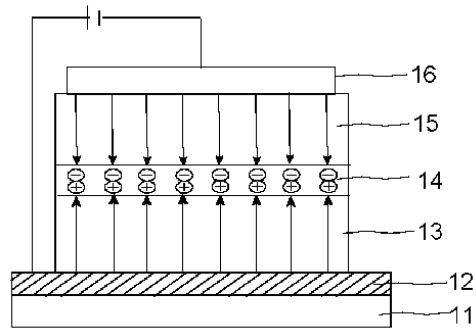
도면4



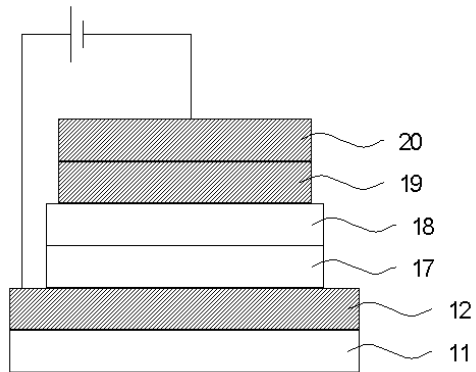
도면5



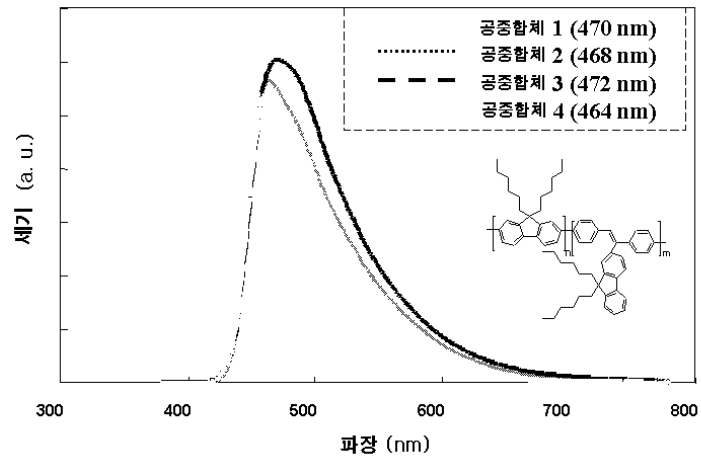
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	蓝色发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100710986B1	公开(公告)日	2007-04-24
申请号	KR1020020081871	申请日	2002-12-20
申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
[标]发明人	YOU HONG 유홍 JOO DONGJIN 주동진 JIN JAEKYU 진재규 SHIN DONGCHEOL 신동철 KIM JONGWOOK 김종욱 KWON SOONKI 권순기 JUNG SUNGOUK 정성욱 KIM HYUNGSUN 김형선		
发明人	유홍 주동진 진재규 신동철 김종욱 권순기 정성욱 김형선		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 H01L51/0039 H01L51/5012 H01L51/5056 H05B33/14 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020040055237A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种蓝光发射有机电致发光聚合物，其使分子之间的相互作用最小化，容易转换能量，并且具有优异的发光效率，并且提供使用该电致发光聚合物的电致发光器件。

